

SEA JP2000204352/PN

L68 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 2000-500116 [45] WPIDS

DNN N2000-370718 DNC C2000-150211

TI Composite particles, useful for chemical mechanical polishing in the manufacture of semiconductor devices, comprise polymer particles with metal compound and/or silica particle sections.

DC A85 E19 L03 P61 U11

IN HATTORI, M; IIO, A; MATSUI, Y; MINAMIHABA, G; MOTONARI, M; OKUMURA, K; YANO, H

PA (JAPS) JSR CORP; (TOKE) TOSHIBA KK

CYC 26

PI EP 1020488 A2 20000719 (200045)\* EN 22p

R: AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO  
SE SI

JP 2000204352 A 20000725 (200048) 10p <--

JP 2000204355 A 20000725 (200048) 9p

KR 2000053505 A 20000825 (200121)

ADT EP 1020488 A2 EP 2000-100909 20000118; JP 2000204352 A JP 1999-9902  
19990118; JP 2000204355 A JP 1999-9906 19990118; KR 2000053505 A KR  
2000-1945 20000117

PRAI JP 1999-9906 19990118; JP 1999-9902 19990118

AN 2000-500116 [45] WPIDS

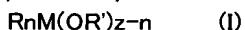
AB EP 1020488 A UPAB: 20000918

NOVELTY - New composite particles comprise polymer particles having:

(i) a metal compound section (a metallocane bond-containing section and/or a metal oxide particle section, provided that titanium is not the metal of the metallocane bond-containing section) and/or  
(ii) a silica particle section  
formed directly or indirectly on the polymer particles.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (1) A process for producing the particles comprising:
  - (a) chemically bonding part of a coupling compound to polymer particles and then at least one of:
    - (b) chemically bonding (and optionally polycondensing) a compound of formula (I) and/or
      - (c) chemically bonding colloidal alumina, titania, zirconia, ceria and/or silica to another part of the coupling compound.
    - (2) A similar process in which step (a) is omitted.
    - (3) An aqueous dispersion of the particles.
  - (4) A process for manufacturing semiconductor devices which utilizes the aqueous dispersion for chemical mechanical polishing.



R = 1-8C monovalent organic;

R' = 1-5C alkyl, 2-6C acyl or 6-9C aryl;

M = Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Ta, W,  
Pb or Ce;

z = the valency of M; and

n = 0 to (z-1).

USE – The aqueous dispersion of the composite particles is used in chemical mechanical polishing in the manufacture of semiconductor devices (claimed) e.g. magnetic discs or wafers. The particles can also be used in cosmetics, electronic, optical, magnetic, conductive, sensor, UV-resistant, masking and coating materials, paints, spacers. (photo)catalysts, fillers, electronic material film lubricants, diagnostic agents, drugs, toners, resin modifiers, inks and adsorbing agents etc.

ADVANTAGE – The particles have adequate strength and hardness, excellent heat resistance and suitable flexibility to be used in a wide variety of applications.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-204353

(P2000-204353A)

(43)公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 C 3 C 0 4 9
B 2 4 B 1/00		B 2 4 B 1/00	5 5 0 D 3 C 0 5 8
37/00		37/00	A 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/14		C 0 8 J 5/14	H
	審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平11-9904

(22)出願日 平成11年1月18日 (1999.1.18)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 矢野 博之

神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100094190

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体及び半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 十分な研磨速度が得られ、且つ被研磨面に傷が付くことがない半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体、及びこの水系分散体によって被加工膜を研磨し、半導体装置を製造する方法を提供する。

【解決手段】 各種の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂からなる重合体粒子と、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等からなる無機粒子とを含有し、重合体粒子の平均粒子径が無機粒子の平均粒子径以下である半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得る。また、無機粒子の平均粒子径が0.1~1.0 μmであり、且つ重合体粒子の平均粒子径より小さい水系分散体を得る。更に、これらの水系分散体を研磨剤として用い、超LSI等の半導体装置の基板上に設けられるシリコン酸化膜、アルミニウム膜等の被加工膜を研磨し、半導体装置を製造する。

(2)

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 重合体粒子及び無機粒子を含有し、該重合体粒子の平均粒子径が該無機粒子の平均粒子径以下であることを特徴とする、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体。

**【請求項2】** 重合体粒子及び無機粒子を含有し、該無機粒子の平均粒子径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、且つ上記重合体粒子の平均粒子径より小さいことを特徴とする、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体。

**【請求項3】** 請求項1又は2記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を用いて半導体装置の被加工膜を研磨する工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体及び半導体装置の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、特定の平均粒子径を有する重合体粒子と無機粒子とを含有し、半導体装置の被加工膜の化学機械研磨において有用な水系分散体に関する。また、本発明は、この特定の化学機械研磨用水系分散体を用いて半導体装置の被加工膜を研磨する工程を備える半導体装置の製造方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 半導体装置の集積度の向上、多層配線化などにともない、被加工膜等の研磨に化学機械研磨（以下、「CMP」ということもある。）の技術が導入されている。特開昭62-102543号公報、特開昭64-55845号公報、特開平5-275366号公報、特表平8-510437号公報、特開平8-17831号公報、特開平8-197414号公報及び特開平10-44047号公報等に開示されているように、プロセスウェハ上の絶縁膜に形成された孔や溝などに、タングステン、アルミニウム、銅等の配線材料を埋め込んだ後、研磨により余剰の配線材料を除去することによって配線を形成する手法が知られている。

**【0003】** このCMPにおいては、従来より、金属酸化物からなる研磨粒子を含む水系分散体が研磨剤として用いられている。しかし、この研磨粒子は硬度が高く、被研磨面に傷を付けるという問題がある。CMP工程において発生するこの傷は、LSIの信頼性を低下させるため好ましくない。この傷の発生を防止するため、特開平9-285957号公報には、コロイダルシリカ等の研磨粒子に、ポリウレタン樹脂等からなり、且つ研磨粒子よりも粒径の大きいスクランチ防止粒子を混入させた研磨材が提案されている。しかし、この粒径が大きく、硬度の低いスクランチ防止粒子を含む研磨剤を用いた場合は、金属酸化物からなる研磨粒子を含む研磨剤に比べ、研磨速度が大幅に低下するとの問題がある。

**【0004】** また、特開平7-86216号公報には、金属酸化物からなる研磨粒子ではなく、有機高分子化合物等を主成分とする研磨粒子を含む研磨剤が記載されている。そして、この研磨剤を用いて半導体装置の被加工膜を研磨すれば、被研磨面における傷の発生を抑えることができると言明されている。しかし、この有機高分子化合物からなる研磨粒子は硬度が低く、この研磨粒子を主成分とする研磨剤を用いた場合も、金属酸化物からなる研磨粒子を含む研磨剤に比べ、研磨速度が大幅に低下する。このように、これらの特許公報に記載のものは、半導体装置の製造に際し、被加工膜を高い信頼性でもって高速で研磨することができず、半導体装置を効率的に生産することができない。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、半導体装置の被加工膜の被研磨面に傷を付けることなく、且つ十分な速度で研磨することができる半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を提供することを目的とする。また、本発明は、この水系分散体を用いて、半導体装置の被加工膜を研磨する工程を備える半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】** 第1発明の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体は、重合体粒子及び無機粒子を含有し、該重合体粒子の平均粒子径が該無機粒子の平均粒子径以下であることを特徴とする。

**【0007】** 上記「重合体粒子」としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン及びスチレン系共重合体、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペントエン等のポリオレフィン及びオレフィン共重合体、フェノキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート等の（メタ）アクリル樹脂及びアクリル系共重合体などの熱可塑性樹脂からなる重合体粒子を使用することができる。

**【0008】** また、この重合体粒子としては、スチレン、メチルメタクリレート等と、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等とを共重合させて得られる、架橋構造を有する重合体からなるものを使用することもできる。更に、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂からなる重合体粒子を用いることもできる。

**【0009】** 尚、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等の構成単位に親水性の官能基を有する共重合体は、水への分散性が良好であり、水系分散体を容易に調製することができるため好ましい。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等を、例えば、酸素プラズマ等により表面処理し、

(3)

親水性の官能基を生成させることによっても水への分散性を向上させることができ、水系分散体を容易に調製することができる。

【0010】これら砥粒として機能する重合体粒子の形状は球状であることが好ましい。この球状とは、鋭角部分を有さない略球形のものをも意味し、必ずしも真球に近いものである必要はない。球状の重合体粒子を用いることにより、十分な速度で研磨することができ、また、研磨の際に被研磨面に傷が付くこともない。

【0011】上記「無機粒子」としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、酸化鉄及び酸化マンガン等の金属酸化物からなる無機粒子を使用することができます。これらの重合体粒子及び無機粒子は、それぞれ1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0012】第1発明において、重合体粒子及び無機粒子の平均粒子径は $0.01\sim 5\mu m$ 程度であることが好ましく、この平均粒子径が $0.01\mu m$ 未満では、十分に研磨速度の大きい水系分散体を得ることができないことがある。一方、平均粒子径が $5\mu m$ を超える場合は、粒子が沈降し、分離してしまう傾向にあり、安定な水系分散体とすることが容易ではない。この平均粒子径は特に $0.05\sim 1.0\mu m$ 、更には $0.1\sim 0.7\mu m$ であることがより好ましい。この範囲の平均粒子径であれば、研磨速度が大きく、且つ粒子の沈降、及び分離を生ずることのない、安定な化学機械研磨用水系分散体とすることができます。尚、この平均粒子径は、透過型電子顕微鏡によって観察することにより測定することができる。

【0013】また、第1発明では、重合体粒子の平均粒子径が無機粒子の平均粒子径「以下」であり、特に、重合体粒子の平均粒子径(S<sub>p</sub>)と無機粒子の平均粒子径(S<sub>i</sub>)との比、S<sub>p</sub>/S<sub>i</sub>が $0.01\sim 0.95$ 、特に $0.05\sim 0.9$ 、更には $0.05\sim 0.8$ であることが好ましい。重合体粒子と無機粒子との平均粒子径の比がこの範囲であれば、より研磨速度が大きく、且つ被研磨面に傷が付くことがない水系分散体とすることができます。一方、S<sub>p</sub>/S<sub>i</sub>が $0.01$ 未満であると、被研磨面に傷が付くことがある。また、S<sub>p</sub>/S<sub>i</sub>が $1$ を超えると、即ち、重合体粒子の平均粒子径が無機粒子の平均粒子径を超えると、S<sub>i</sub>が $0.1\mu m$ 未満である場合、特に研磨速度が低下する傾向にある。

【0014】第2発明の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体は、重合体粒子及び無機粒子を含有し、該無機粒子の平均粒子径が $0.1\sim 1.0\mu m$ であり、且つ上記重合体粒子の平均粒子径より小さいことを特徴とする。

【0015】この第2発明において、無機粒子の平均粒子径は $0.12\sim 0.8\mu m$ 、特に $0.12\sim 0.5\mu m$ 、更には $0.15\sim 0.4\mu m$ であることが好ましい。

い。この平均粒子径が $0.1\mu m$ 未満では、十分に研磨速度の大きい水系分散体を得ることができないことがある。一方、平均粒子径が $1.0\mu m$ を超える場合は、粒子が沈降し、分離してしまう傾向にあり、安定な水系分散体とすることが容易ではない。尚、この平均粒子径は、第1発明の場合と同様に、透過型電子顕微鏡によつて観察することにより測定することができる。

【0016】また、第2発明では、無機粒子の平均粒子径が重合体粒子の平均粒子径より小さく、重合体粒子の平均粒子径(S<sub>p</sub>)と無機粒子の平均粒子径(S<sub>i</sub>)との比、S<sub>p</sub>/S<sub>i</sub>が $1.1\sim 2.0$ 、特に $1.1\sim 1.5$ 、更には $1.1\sim 1.0$ であることが好ましい。重合体粒子と無機粒子との平均粒子径の比がこの範囲であれば、より研磨速度が大きく、且つ被研磨面に傷が付くことがない水系分散体とすることができます。このS<sub>p</sub>/S<sub>i</sub>が $2.0$ を超えると、研磨速度が低下する傾向にあり、好ましくない。

【0017】第1及び第2発明において、重合体粒子の硬度は、被加工膜の硬度によって適宜選択することがより好ましい。例えば、硬度の低いアルミニウム等からなる被加工膜の場合は、比較的硬度が低い重合体粒子を含有する水系分散体を使用することが好ましい。一方、タンクステンなどのように硬度の高い被加工膜の場合は、高度に架橋された重合体粒子を含有する水系分散体を使用することが好ましい。

【0018】また、重合体粒子及び無機粒子の含有量は、水系分散体を $100$ 重量部とした場合に、それぞれ $0.1\sim 30$ 重量部とすることができます、特に $0.5\sim 20$ 重量部、更には $0.5\sim 15$ 重量部とすることができます。更に、重合体粒子と無機粒子との合計量は、 $0.2\sim 31$ 重量部とすることができます、特に $0.5\sim 25$ 重量部、更には $1.0\sim 20$ 重量部とすることができます。重合体粒子及び無機粒子の含有量、或いはそれらの合計量が、それぞれ下限値未満である場合は、十分な研磨速度を有する水系分散体とることができず、好ましくない。一方、上限値を超えて含有させた場合は、水系分散体の安定性が低下し、好ましくない。

【0019】重合体粒子を含む水分散体の製造法としては、水性媒体を用いて所要の単量体を重合させ、或いは必要に応じて他の単量体と共に重合させ、生成する重合体粒子とそれを含む水性媒体を、そのまま水分散体とする方法が最も簡便である。また、水性媒体或いは有機溶媒を用いて重合させ、乾燥及び粉碎等を行った後、得られる粉末を水性媒体に再分散させる方法によって水分散体とすることもできる。更に、有機溶媒を用いて重合させた場合であっても、粒子状の重合体が生成する場合は、蒸留等によってそのまま水性媒体に溶媒置換を行なうことで容易に水分散体を製造することができる。

【0020】また、無機粒子を含む水分散体は、特願平9-214035号、特願平9-238969号の明細

(4)

書に記載の方法等により製造することができる。例えば、混練機によって、蒸留水に無機粒子を攪拌、混練しつつ添加し、添加終了後、更に混練操作と分散操作とを続け、得られるスラリーをイオン交換水等で希釈し、次いで、必要であれば粗大粒子を除去する等の方法によって製造することができる。

【0021】本発明の水系分散体は、重合体粒子を含む水分散体を製造し、この水分散体に無機粒子を配合することにより調製することができる。また、無機粒子を含む水分散体を製造し、この水分散体に重合体粒子を配合することにより調製することもできる。更に、重合体粒子を含む水分散体と、無機粒子を含む水分散体とを混合することにより調製することもでき、この調製方法が簡便であり、好ましい。尚、この水系分散体では、その媒体としては、水、及び水とメタノール等、水を主成分とする混合媒体を使用することができるが、水のみを用いることが特に好ましい。

【0022】また、第1及び第2発明においては、水系分散体に必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。それによって分散状態の安定性を更に向上させたり、研磨速度を高めたり、2種以上の被加工膜等、硬度の異なる被研磨膜の研磨に用いた場合の研磨速度の差異を調整したりすることができる。具体的には、アルカリ金属の水酸化物或いはアンモニア、無機酸若しくは有機酸を配合し、pHを調整することによって水系分散体の分散性及び安定性を向上させることができる。

【0023】アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等を使用することができる。更に、無機酸としては硝酸、硫酸及びリン酸等を、有機酸としてはギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸及び安息香酸等を用いることができる。また、このpHの調整は、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等の水酸化物を用いて行うこともできる。また、水系分散体のpHを調整することにより、分散性の向上の他、研磨速度を高めることもでき、被加工面の電気化学的性質、重合体粒子の分散性、安定性、並びに研磨速度を勘案しつつ適宜pHを設定することが好ましい。

【0024】更に、第1及び第2発明では、水系分散体に含有される粒子、特に重合体粒子を均一に分散させるために界面活性剤を配合することができるが、この界面活性剤は研磨性能の面からは少量であることが好ましい。界面活性剤の含有量は、水系分散体を100重量部とした場合に、0.1重量部以下、特に0.01重量部以下、更には0.001重量部以下であることが好ましく、まったく含有されていないことがより好ましい。また、この界面活性剤は、重合体粒子を100重量部とした場合に、0.05重量部以下、特に0.025重量部以下であることが好ましく、まったく含有されていないことがより好ましい。

【0025】このように界面活性剤の含有量を少量とす

ることにより、或いは界面活性剤をまったく含有させないことにより、更に優れた研磨性能を有する水系分散体とすることができる、被研磨面に傷を付けることなく、より高速で研磨することができる。尚、界面活性剤の種類は特に限定はされず、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等、いずれも使用することができる。

【0026】第3発明の半導体装置の製造方法は、第1又は第2発明に記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を用いて半導体装置の被加工膜を研磨する工程を備えることを特徴とする。

【0027】上記「被加工膜」としては、超LSI等の半導体装置の製造過程において半導体基板上に設けられるシリコン酸化膜、アモルファスシリコン膜、多結晶シリコン膜、単結晶シリコン膜、シリコン窒化膜、純タンゲステン膜、純アルミニウム膜、或いは純銅膜等の他、タンゲステン、アルミニウム、銅等と他の金属との合金からなる膜などが挙げられる。また、タンタル、チタン等の金属の酸化物、窒化物などからなる膜も被加工膜として挙げることができる。

【0028】これらの半導体装置の被加工膜において、被研磨面が金属である場合は、水系分散体に酸化剤を配合することにより、研磨速度を大幅に向上させることができる。この酸化剤としては、被加工面の電気化学的性質等により、例えば、Pourbaix線図によって適宜のものを選択して使用することができる。

【0029】この酸化剤としては、具体的には、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルハイドロペーオキサイド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン酸化合物、硝酸及び硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、フェリシアノ化カリウム等の遷移金属塩、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、並びにヘテロポリ酸等が挙げられる。これらのうちでは、金属元素を含有せず、分解生成物が無害である過酸化水素及び有機過酸化物が特に好ましい。これらの酸化剤を含有させることにより、研磨速度をより大きく向上させることができる。

【0030】酸化剤の含有量は、水系分散体を100重量部とした場合に、0.1～1.5重量部とすることができます、特に0.3～1.0重量部、更には0.5～8重量部とすることが好ましい。この含有量が0.1重量部未満では、水系分散体の研磨速度が十分に大きくならないことがある。一方、1.5重量部含有させれば研磨速度を十分に向上させることができ、1.5重量部を超えて多量に含有させる必要はない。

【0031】本発明の水系分散体による半導体装置の被加工膜の化学機械研磨は、金属酸化物の粒子を研磨粒子とする従来の方法において用いられている市販の化学機

(5)

械研磨装置（ラップマスターSFT社製、型式「LGP 510、LGP 552」等）を用いて行なうことができる。また、研磨後、被研磨面に残留する重合体粒子及び無機粒子は除去することが好ましい。この粒子の除去は通常の洗浄方法によって行なうことができるが、重合体粒子の場合は、被研磨面を酸素の存在下、高温にすることにより重合体粒子を燃焼させて除去することもできる。燃焼の具体的な方法としては、酸素プラズマに晒したり、酸素ラジカルをダウンフローで供給すること等のプラズマによる灰化処理等が挙げられ、これによって残留する重合体粒子を被研磨面から容易に除去することができる。

#### 【0032】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。尚、これらの実施例においては、特にことわりのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を表す。

【0033】製造例1 [重合体粒子の水分散体の製造]  
重合用4つロフラスコに蒸留水576部、非イオン界面活性剤（ロームアンドハース社製、商品名「Trioton X-100」）2.0部及び2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)（和光純薬株式会社製、商品名「V-60」）1.0部を投入し、10分間攪拌して完全に溶解させた。その後、スチレン100部を添加し、フラスコ内をN<sub>2</sub>ガスによってバージしながら更に5分間攪拌した。

【0034】次いで、70℃で12時間反応させ、室温まで冷却した後、濾過し、凝集物を除去してスチレン重合体粒子を含有する水分散体を得た。尚、この水分散体の全固形分は14.2%であった。その後、この水分散体70部、蒸留水929部及び過硫酸アンモニウム1.0部をフラスコに投入し、10分間攪拌して過硫酸アンモニウムを溶解させた。次いで、スチレン90部及びジビニルベンゼン10部を添加し、フラスコ内をN<sub>2</sub>ガスによってバージしながら更に5分間攪拌した。その後、70℃で12時間反応させ、室温まで冷却した後、濾過し、凝集物を除去してスチレン/ジビニルベンゼン共重合体からなる球状の重合体粒子を含有する水分散体を得た。この重合体粒子の平均粒子径は0.15μmであった。

#### 【0035】製造例2 [無機粒子の水分散体の製造]

ヒュームド法シリカ（日本エロジル株式会社製、商品名「エロジル#50」）20kgを、攪拌具及び容器の接液部をウレタン樹脂でコーティングした遊星方式の混練機（特殊機化工業株式会社製、型式「TKハイビスピスマックス・HDM-3D-20」）中の蒸留水27kgに、ひねりブレードを主回転軸18rpm、副回転軸36rpmで回転させ、混練りしながら30分かけて連続的に添加した。その後、更に1時間、全固形分43%の状態で、ひねりブレードの副回転軸を54r

pmで回転させる混練操作と、直径80mmのコレス型高速回転翼の副回転軸を2700rpmで回転させる分散処理を、それぞれ主回転軸を10rpmで回転せながら、同時に実施した。

【0036】得られたスラリーをイオン交換水で希釈し、全固形分30%のシリカを含む水性コロイドを得た。これを更に孔径1μmのデプスカートリッジフィルタ処理することにより粗大粒子を除去した。得られた水分散体に含まれるシリカの2次粒子の平均粒子径は0.24μmであった。

#### 【0037】実施例1 (化学機械研磨用水系分散体の調製)

製造例1において得られた重合体粒子の水分散体100部、製造例2において得られたシリカの水分散体100部、20%濃度の硝酸第二鉄水溶液100部、及びイオン交換水700部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

#### 【0038】実施例2 (タンゲステン製被加工膜の化学機械研磨)

シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜の表面に、CVD法によって厚さ5000オングストロームのタンゲステン製の膜を形成した基板を化学機械研磨装置（株式会社荏原製作所製、型式「EPO-113」）にセットし、多孔質ポリウレタン製の研磨パッドを用い、加重250g/cm<sup>2</sup>になるようにして研磨を行った。ウレタンパッド表面には実施例1の水系分散体を200cc/分の速度で供給しながら、30rpmで3分間研磨を実施した。

【0039】研磨、洗浄、乾燥後の基板について、電気伝導式膜厚測定器によってタンゲステン製の膜の厚さを測定し、研磨速度を算出した結果、1600オングストローム/分の速度で研磨が行われていることが分かった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、KLA（ケーエルエーテンコール社製、型式「KLA 2112」）によってスクラッチを測定したところ42個であった。

#### 【0040】製造例3 [無機粒子の水分散体の製造] ヒュームド法シリカに代え、ヒュームド法アルミナ（デグサ社製、商品名「A-luminiun Oxide C」）17kgを

用いた他は、製造例2と同様にして全固形分30%の水分散体を得た。この水分散体に含まれるアルミナの平均粒子径は0.18μmであった。

#### 【0041】実施例3 (化学機械研磨用水系分散体の調製)

製造例1において得られた重合体粒子の水分散体100部、製造例3において得られたアルミナの水分散体150部、20%濃度の硝酸第二鉄水溶液100部、及びイオン交換水650部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

#### 【0042】実施例4 (タンゲステン製被加工膜の化学

(6)

**機械研磨)**

実施例3において得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、加重を300g/cm<sup>2</sup>とし、回転研磨の速度を100rpmとした他は実施例2と同様にしてタングステン製の被加工膜を化学機械研磨した。その結果、実施例2と同様にして算出された研磨速度は3100オングストローム/分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、実施例2と同様にしてスクラッチを測定したところ77個であった。

**【0043】製造例4〔重合体粒子の水分散体の製造〕**  
重合用4つロフラスコに蒸留水400部、ラウリル硫酸アンモニウム0.1部及び過硫酸アンモニウム0.6部を投入し、10分間攪拌して完全に溶解させた。その後、スチレン8.5部及びメタクリル酸1.5部を添加し、フラスコ内をN<sub>2</sub>ガスによってバージしながら更に5分間攪拌した。

**【0044】**次いで、75℃で2時間反応させた後、フラスコ内に、スチレン88部とメタクリル酸2部との混合物を3時間かけて滴下し、滴下終了後、75℃で3時間反応させ、室温まで冷却した後、濾過し、凝集物を除去してスチレン/メタクリル酸共重合体粒子を含有する水分散体を得た。尚、この水分散体の全固形分は19.8%であった。また、球状の重合体粒子の平均粒子径は0.183μmであった。

**【0045】実施例5（化学機械研磨用水系分散体の調製）**

製造例4において得られた重合体粒子の水分散体75部に、製造例2において得られたシリカの水分散体100部、30%濃度の過酸化水素水167部、及びイオン交換水658部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

**【0046】実施例6（タングステン製被加工膜の化学機械研磨）**

実施例5において得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、実施例4と同様にしてタングステン製の被加工膜を化学機械研磨した。その結果、実施例2と同様にして算出された研磨速度は1700オングストローム/分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、実施例2と同様にしてスクラッチを測定したところ44個であった。

**【0047】製造例5〔重合体粒子の水分散体の製造〕**  
前段のスチレンとメタクリル酸の仕込み量を、それぞれ9.5部及び0.5部とした他は、製造例4と同様にしてスチレン/メタクリル酸共重合体粒子を含有する水分散体を得た。この水分散体の全固形分は19.5%であった。また、球状の共重合体粒子の平均子粒径は0.239μmであった。

**【0048】実施例7（化学機械研磨用水系分散体の調製）**

製造例5において得られた重合体粒子の水分散体50部に、製造例3において得られたアルミナの水分散体150部、20%濃度の硝酸第二鉄水溶液100部、及びイオン交換水700部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

**【0049】実施例8（タングステン製被加工膜の化学機械研磨）**

実施例7において得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、実施例4と同様にしてタングステン製の被加工膜を化学機械研磨した。その結果、実施例2と同様にして算出された研磨速度は4300オングストローム/分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、実施例2と同様にしてスクラッチを測定したところ18個であった。

**【0050】製造例6〔重合体粒子の水分散体の製造〕**

重合用4つロフラスコに蒸留水600部、ラウリル硫酸アンモニウム0.1部及び過硫酸アンモニウム0.6部を投入し、10分間攪拌して完全に溶解させた。その後、スチレン100部を添加し、フラスコ内をN<sub>2</sub>ガスによってバージしながら更に5分間攪拌した。

**【0051】**次いで、80℃で4時間反応させ、室温まで冷却した後、濾過し、凝集物を除去してスチレン重合体粒子を含有する水分散体を得た。尚、この水分散体の全固形分は14.4%であった。また、球状の重合体粒子の平均子粒径は0.39μmであった。

**【0052】実施例9（化学機械研磨用水系分散体の調製）**

製造例6において得られた重合体粒子の水分散体100部、製造例2において得られたシリカの水分散体100部、20%濃度の硝酸第二鉄水溶液100部、及びイオン交換水700部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

**【0053】実施例10（タングステン製被加工膜の化学機械研磨）**

実施例9において得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、実施例4と同様にしてタングステン製の被加工膜を化学機械研磨した。その結果、実施例2と同様にして算出された研磨速度は2000オングストローム/分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、実施例2と同様にしてスクラッチを測定したところ30個であった。

**【0054】比較例1（化学機械研磨用水系分散体の調製）**

製造例1において得られた重合体粒子の水分散体100部に、市販のシリカゾル（日産化学株式会社製、商品名「スノーテックスO」、粒子径；10~20nm、全固形分；20%）150部、20%濃度の硝酸第二鉄水溶液100部、及びイオン交換水650部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

(7)

**【0055】比較例2（タンクスチン製被加工膜の化学機械研磨）**

比較例1において得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、実施例2と同様にしてタンクスチン製の被加工膜を化学機械研磨した。その結果、実施例2と同様にして算出された研磨速度は950オングストローム／分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、実施例2と同様にしてスクラッチを測定したところ8個であった。

**【0056】比較例3（化学機械研磨用水系分散体の調製）**

製造例5において得られた重合体粒子の水分散体50部に、市販のアルミナゾル（日産化学株式会社製、商品名「アルミナゾル-520」、粒子径：10～20nm、全固形分：21%）150部、20%濃度の硝酸第二鉄水溶液100部、及びイオン交換水700部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

**【0057】比較例4（タンクスチン製被加工膜の化学機械研磨）**

比較例3において得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、実施例4と同様にしてタンクスチン製の被加工膜を化学機械研磨した。その結果、実施例2と同様にして算出された研磨速度は900オングストローム／分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、実施例2と同様にしてスクラッチを測定したところ12個であった。

**【0058】比較例5（化学機械研磨用水系分散体の調製）**

製造例2において得られたシリカの水分散体100部、20%濃度の硝酸第二鉄水溶液100部、及びイオン交換水800部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

**【0059】比較例6（タンクスチン製被加工膜の化学機械研磨）**

比較例3において得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、実施例4と同様にしてタンクスチン製の被加工膜を化学機械研磨した。その結果、実施例2と同様にして算出された研磨速度は1900オングストローム／分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、実施例2と同様にしてスクラッチを測定したところ646個であった。

**【0060】比較例7（化学機械研磨用水系分散体の調製）**

製造例3において得られたアルミナの水分散体250部、20%濃度の硝酸第二鉄水溶液100部、及びイオン交換水650部を混合し、攪拌して半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を得た。

**【0061】比較例8（タンクスチン製被加工膜の化学機械研磨）**

比較例7において得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、実施例4と同様にしてタンクスチン製の被加工膜を化学機械研磨した。その結果、実施例2と同様にして算出された研磨速度は2500オングストローム／分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨、洗浄、乾燥し、実施例2と同様にしてスクラッチを測定したところ2332個であった。

**【0062】**

**【発明の効果】** 第1及び第2発明の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用水系分散体を研磨剤として半導体装置の被加工膜を研磨すれば、研磨速度が大きく、且つ被研磨面に傷が付くこともない。また、第3発明によれば、第1及び第2発明の水系分散体を用いて被加工膜を研磨することにより、容易に半導体装置を製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

H 01 L 21/304

識別記号

6 2 2

マーク（参考）

6 2 2 D

40

(72) 発明者 南幅 学

神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 飯尾 章

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 松井 之輝

神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 服部 雅幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 奥村 勝弥

神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 元成 正之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(8)

F ターム(参考) 3C049 AA07 AC04 CB01 CB03  
3C058 AA07 AC04 DA02  
4F071 AA15 AA20 AA21 AA22 AA22X  
AA24 AA33 AA33X AA40  
AA43 AA50 AA51 AA54 AA60  
AB01 AB18 AB26 AD02 AE13  
AH19 DA18